

碳化硼对电弧喷涂涂层性能的影响

魏 琪，高 明，李 辉，卢兰志

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 将碳化硼(B₄C)陶瓷粉末和其它合金元素与 304L 不锈钢带轧制成粉芯丝材, 采用电弧喷涂技术制备金属陶瓷复合涂层. 研究了 B₄C 在电弧喷涂中的应用. 利用 XRD、SEM 对涂层的形貌、相组成和磨损表面进行了分析. 利用自行设计的高温磨粒磨损装置和高温冲蚀设备分别评价了 B₄C 对涂层耐高温磨粒磨损性能和耐高温冲蚀性能的影响. 结果表明, 粉芯丝材喷涂工艺良好, B₄C 陶瓷与粉芯中其它组分反应, 可以形成含 Fe₃B、C₃B、Fe_xNi_{1-x}B₆、Fe₂₃(C、B)₆、(Cr、Fe)₇C₃ 和 Fe₃C 等硬质相的复合涂层, 大幅度提高了涂层的硬度和耐磨耐冲蚀性能.

关键词: 碳化硼; 磨损; 电弧喷涂; 粉芯丝材

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2010)11-0065-04



魏 琪

0 序 言

碳化硼(B₄C)是一种特殊陶瓷,是自然界中超硬材料之一,其硬度仅次于金刚石和立方氮化硼.特别是当温度大于 1 100 ℃时,良好的热稳定性使其成为最硬的材料^[1]之一. B₄C 陶瓷优良的耐磨性、高熔点、高弹性模量、低密度、低热膨胀系数、优异的热电性能和大中子截获面积等特点,使其在研磨、耐磨、热电和核反应堆等领域都得到了广泛应用.

虽然 B₄C 具有一系列优异的性能,但是在应用方面还有一些亟待解决的缺点^[2]: (1)断裂韧性很低; (2)抗氧化能力差; (3)与金属的结合力强(除了 Ag、Cu、Sn、Zr 等之外, B₄C 几乎能与所有金属发生反应,形成金属硼化物); (4)烧结温度高(约 2 300 ℃); (5)制品的进一步加工困难. 这些缺点在一定程度上制约了 B₄C 的应用.

随着热喷涂技术的进步, B₄C 在制备高硬度、高耐磨性涂层的领域得到了新的发展. 但是,目前国内有关 B₄C 在热喷涂中的应用主要集中在等离子喷涂领域,在电弧喷涂中的研究与应用较少. 由于电弧喷涂技术具有高效、低成本、适合现场和大面积施工等优点,因此,开展 B₄C 对电弧喷涂涂层性能的研究具有现实意义. 作者设计和制备了适用于

电弧喷涂的含 B₄C 的粉芯丝材,探讨了 B₄C 在电弧喷涂中应用的可行性及在涂层中的作用机理,分析了涂层的显微组织和结构,研究了涂层高温磨粒磨损性能和高温冲蚀性能.

1 试验方法

粉芯丝材的直径为 2.0 mm,填充率 32%左右,外皮采用规格为 10 mm×0.3 mm 的 304L 不锈钢带,丝材粉芯的主要成分见表 1.

表 1 粉芯的主要成分(质量分数,%)
Table 1 Main composition of powder

序号	碳化硼	硼铁	铬、镍等
B1	0	50	余量
B2	10	40	余量
B3	20	30	余量
B4	30	20	余量
B5	50	0	余量

喷涂基体材料尺寸为 25 mm×25 mm×5 mm 的 Q235 钢(用于一般性能测试),尺寸为 25 mm×10 mm×2 mm 的 304L 不锈钢(用于高温冲蚀磨损)和退火态的直径为 25.4 mm GCr15 轴承钢球(用于高温磨粒磨损). 涂层厚度为 0.6~0.8 mm. 喷涂工艺参数为:喷涂电压 32 V 喷涂电流 180 A 空气压力 0.6 MPa,喷涂距离 180 mm.

采用 HXD-1000 型数字式显微硬度计测试涂

收稿日期: 2009-07-20
基金项目: 北京市教委科技发展项目(JB09012200803)

层截面显微硬度, 载荷为 0.98 N, 加载时间为 15 s, 取十点的平均值。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析涂层的相组成。采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层的显微组织形貌。

采用自行设计的 HAWM-1 型高温磨粒磨损装置进行高温磨粒磨损试验。试验参数为^[3]: 温度 650 ℃, 载荷 30 N, 转速 75 r/min, 磨料为 16 目的棕刚玉, 每次磨损 2 h 更换新砂, 累积磨损时间为 10 h。采用自行设计的 HEWM-1 型高温冲蚀磨损设备进行高温冲蚀磨损试验。试验参数为^[4]: 温度 650 ℃, 送砂量 300 g/min, 冲蚀速度 80 m/s, 冲蚀距离 40 mm, 冲蚀角度 90°, 冲蚀时间 5 min。

2 试验结果与分析

2.1 电弧喷涂工艺性能

B₄C 具有非常好的流动性, 但其密度很低, 在混粉时比一般大比重的合金粉末稍困难, 填充率也会受到一定的限制。由于 B₄C 具有优异的热电性能,

其电导率随着温度的升高而增大, 在高温下是良好的半导体。利用这一特性, 在粉芯喷涂线材中可以较多的加入 B₄C。试验证明, 当 B₄C 添加量达到 50% 时, 也没有出现断弧现象, 整个喷涂过程中, 送丝均匀, 电弧燃烧稳定, 熔化充分。

对涂层形貌的观察发现, 涂层具有明显的层状结构, 未见未熔颗粒, 粒子的铺展性较好, 涂层与基体结合良好。涂层内部存在较多的均匀分布的细小孔隙, 较少的横向和纵向裂纹。随着 B₄C 添加量的增加, 涂层的孔隙和氧化夹杂物增多。

2.2 B₄C 对涂层组织和结构的影响

B₁ 涂层中含有硼铁, 不含 B₄C。B₅ 涂层中含有 B₄C, 不含硼铁。B₃ 涂层中既含有硼铁也含有 B₄C。为了解 B₄C 在喷涂过程中的作用机制, 分别对硼铁粉、B₄C 粉、B₁ 涂层、B₃ 涂层和 B₅ 涂层进行了 X 射线衍射物相分析 (图 1)。其 B₁ 涂层、B₃ 涂层和 B₅ 涂层物相分析结果见表 2。

由 X 射线衍射物相分析结果可知, 硼铁的物相主要是 FeB。B₄C 粉末的主要成分为 B₄C。添加硼铁

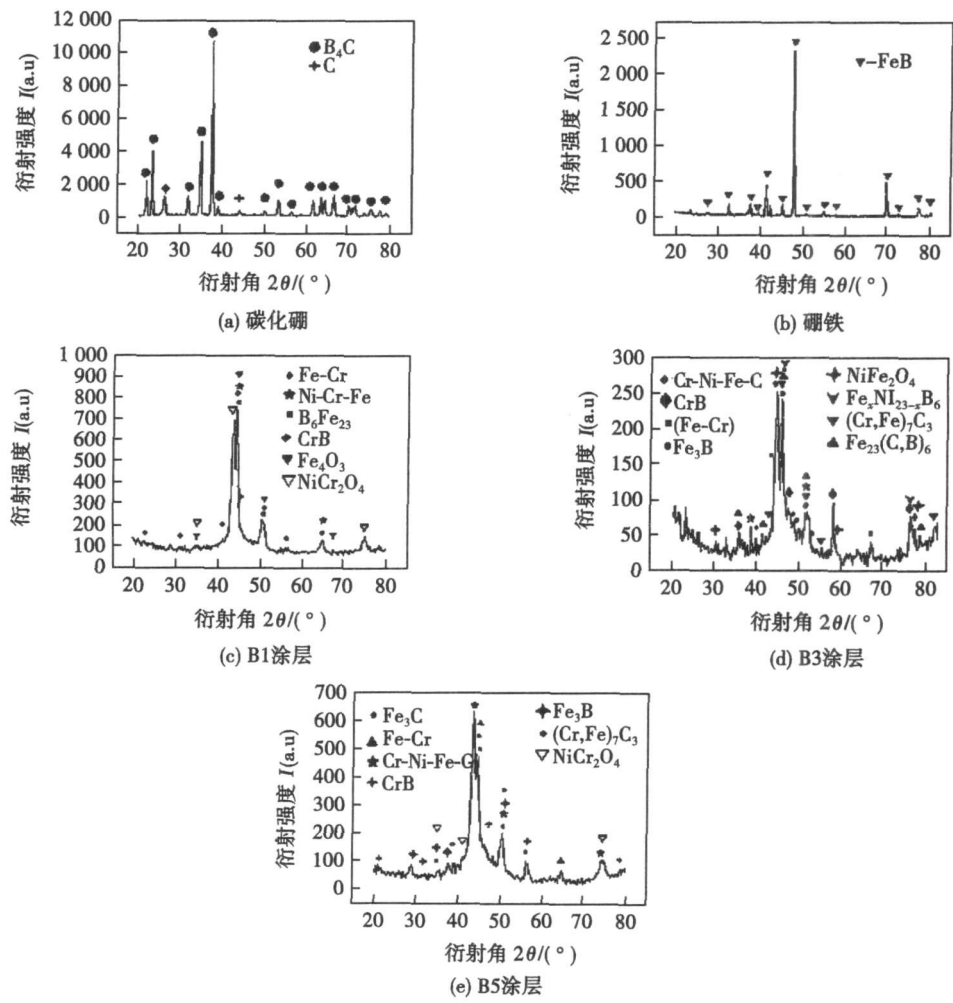


图 1 粉末和涂层的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of powders and coatings

表 2 涂层的物相分析

Table 2 Phase composition of coatings

涂层	物相
B ₁	NiCrFe FeCr B ₅ Fe ₂ C ₂ B Fe ₄ O ₃ NiCr ₂ O ₄
B ₃	CrNiFeC FeCr Fe ₃ B C ₂ B (CrFe) ₇ C ₃ Fe _x Ni _{13-x} B ₆ Fe ₂₃ (C B) ₆ NF ₂ O ₄
B ₅	CrNiFeC FeCr Fe ₃ B C ₂ B (CrFe) ₇ C ₃ Fe ₃ C NiCr ₂ O ₄

的 B₁ 涂层的物相为 NiCrFe FeCr 固溶体, B₃ Fe₂ C₂B 硬质相和部分氧化物相. 硼铁中的 FeB 发生分解, 在涂层中形成铁和铬的硼化物. 添加 B₄ C 的 B₅ 涂层主要生成物相为 CrNiFeC FeCr 固溶体, Fe₃B C₂B Fe₃C (CrFe)₇C₃ 硬质相和部分氧化物相. 涂层中没有 B₄ C 说明在喷涂过程中, B₄ C 完全分解, 与铁和铬等反应形成了铁和铬的硼化物和碳化物, 并有一部分碳固溶于基体中. 同时添加硼铁和 B₄ C 的 B₃ 涂层物相为 CrNiFeC FeC 固溶体, Fe₃B C₂B (CrFe)₇C₃ Fe_xNi_{13-x}B₆ Fe₂₃(C B)₆ 硬质相和部分氧化物相. B₃ 涂层和 B₅ 涂层相比, 衍射的物相中多出 Fe_xNi_{13-x}B₆ 和 Fe₂₃(C B)₆.

从上述分析结果可见, 硼铁可以在涂层中形成硼化物; B₄ C 可以在涂层中形成硼化物和碳化物, 以及部分含碳的固溶体; 硼铁和 B₄ C 同时加入除了形成原有的物相外, 还形成了新的硼化物和碳化物, 其对提高涂层的硬度和耐磨性也有一定作用.

2.3 B₄ C 对显微硬度的影响

B₄ C 系列显微硬度如图 2 所示. B₁ 涂层和 B₂ 涂层的硬度较低, 在 1 000 HV_{0.1} 左右, B₃ 涂层和 B₄ 涂层的硬度均在 1 300 HV_{0.1} 以上. 随着 B₄ C 添加量的增加和硼铁的减少, 硬度逐渐升高. 这是由于与硼铁相比, 相同含量的 B₄ C 能向涂层过渡更多的硼和碳, 生成较多的硼化物和碳化物, 提高了涂层的硬度.

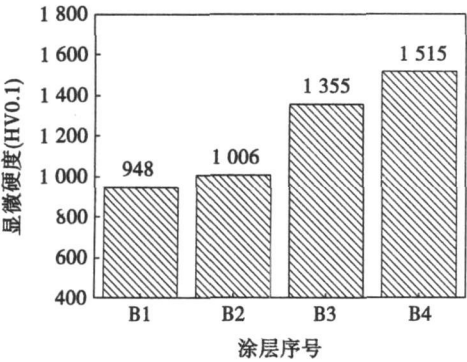


图 2 B₁ ~ B₄ 涂层的显微硬度

Fig 2 Micro-hardness of B₁ ~ B₄ coatings

2.4 B₄ C 对高温磨粒磨损性能的影响

B₁ ~ B₄ 涂层磨粒磨损结果如图 3 所示.

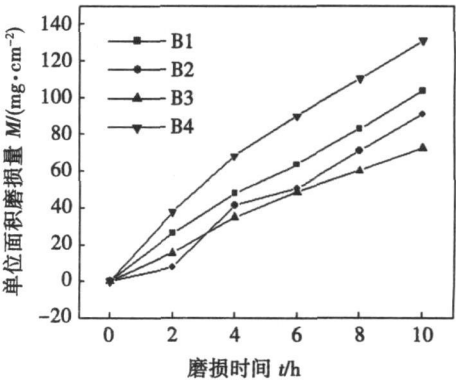


图 3 B₁ ~ B₄ 涂层在 650 °C 下的磨粒磨损曲线

Fig 3 Abrasive wear curve of B₁ ~ B₄ coatings at 650 °C

随着 B₄ C 的含量逐渐增加, 涂层的耐磨粒磨损性能逐渐提高, 添加量达到 30% 时, 耐磨粒磨损性能又降低. 涂层的耐磨性主要取决于涂层的组织和结构, 随着 B₄ C 的含量逐渐增加, 硼铁含量减少, 涂层中硼化物和碳化物硬质相的数量增多, 塑性相的数量减少. 在磨损过程中, 硬质相几乎承担着全部的作用力, 能有效阻止硬质颗粒的嵌入, 但是 B₄ C 的添加量达到 30% 及以上时, 硬质相过多, 导致硬质相与塑性基体的内聚强度减小, 致密性下降, 所以耐磨性降低.

图 4 为 B₃ 涂层和 B₄ 涂层磨损后的形貌. B₃ 涂层表面主要是硬质颗粒脱落的微坑、切削形成的沟槽和皱状隆起金属, 大部分未脱落的皱状金属在反复的磨损下被压成扁平状, 附着在涂层表面. B₄ 涂层表面也有大量的微坑和少量未脱落的皱状金属, 但未被压平.

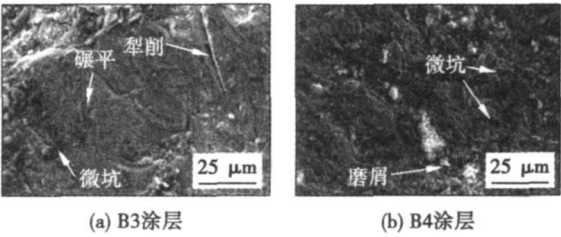


图 4 B₃ 涂层和 B₄ 涂层的磨粒磨损形貌

Fig 4 Abrasive wear morphologies of B₃ and B₄ coatings

两种涂层的磨损机制相同. 在磨粒的反复作用下, 硬度较低的塑性基体被切削, 形成皱状隆起的金属, 一部分隆起的金属脱落, 另一部分在磨粒的碾压

下附着在涂层表面,导致基体对硬质颗粒的锚固作用下降,使硬质颗粒产生松动从基体崩落,形成微坑。B₃涂层的耐磨性好,主要是因为涂层中弥散分布着较多的碳化物和硼化物硬质相,而且同时基体有较好的塑性,构成了一个良好的耐磨体系,能有效抵制磨粒的切削和硬质颗粒的崩落。B₄涂层耐磨性差,是由于过多的硬质相使涂层脆性增大。

2.5 B₄C对高温冲蚀磨损性能的影响

表 3 为 B₁~B₄涂层的高温冲蚀磨损试验结果。从表 3 中可以看出,随着 B₄C 的含量逐渐增加,涂层的冲蚀失重量有减小的趋势,且 B₃涂层的单位面积冲蚀失重最小。当 B₄C 达到 30% 时(B₄涂层),冲蚀失重量急剧增大。

表 3 高温冲蚀磨损试验结果

Table 3 Results of high temperature erosive wear

试样	冲蚀失重量 m_i/g			平均失重量 m_a/g	单位面积失重量 $m/(mg\ mm^{-2})$
	1号	2号	3号		
B ₁	0.243 0	0.274 4	0.290 8	0.269 4	1.077 6
B ₂	0.255 2	0.278 4	0.307 6	0.280 4	1.121 6
B ₃	0.239 4	0.256 1	0.242 7	0.246 1	0.984 4
B ₄	0.348 3	0.361 4	0.390 2	0.366 6	1.466 4

图 5 为 B₃涂层和 B₄涂层的冲蚀形貌。两种涂层均出现微裂纹、片层剥落、冲蚀坑和冲蚀沟。但与 B₃涂层相比,B₄涂层的微裂纹数量和片状剥落较多,冲蚀沟较少。在高速固体颗粒垂直冲击下,涂层内部层间结合较弱处,以及层间存在氧化物、夹杂物和孔洞等一些缺陷处,容易形成应力集中,导致裂纹产生。裂纹沿涂层内部的亚表面或界面向涂层内部扩展,当与其它裂纹贯通时,就会形成片状剥落。冲蚀坑的形成主要是硬质相的脱落所致。冲蚀沟是在

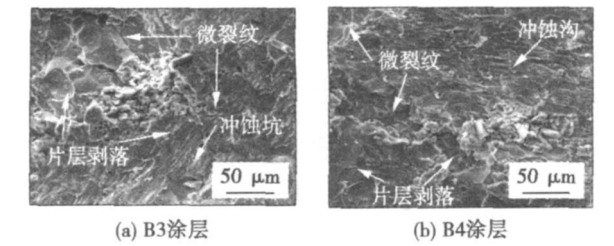


图 5 B₃涂层和 B₄涂层的冲蚀形貌

Fig. 5 Erosive morphologies of B₃ and B₄ coatings

粒子的微切削作用下形成,但形成的冲蚀沟不连续,这主要是因为涂层中的硬质相对微切削有一定的阻碍作用。由于添加 B₄C 较多的 B₄涂层中硬质相的含量较多,涂层硬度较高,塑性和韧性差,增加了裂纹的萌生和扩展,片状剥落较多。B₃涂层的硬度、塑性和韧性统一的较好,能较好的抑制冲击粒子的微切削和片状剥落,所以冲蚀失重较小。

3 结 论

- (1) 加入 B₄C 陶瓷的粉芯线材,导电性良好,熔化充分,喷涂工艺稳定,涂层质量良好。
- (2) B₄C 在电弧喷涂过程中完全分解,与丝材中其它组分反应,可以形成 Fe_3B 、 $CrFe_3B$ 、 $Fe_xNi_{23-x}B_6$ 、 $Fe_{23}(C,B)_6$ 、 $(Cr,Fe)_7C_3$ 和 Fe_3C 等硬质相。
- (3) 随丝材粉芯中 B₄C 含量的增加,涂层的显微硬度提高,在 650 °C 下磨粒磨损的单位面积磨损量和冲蚀磨损的单位面积失重量均呈先下降后增加的趋势,当 B₄C 含量为 20% 时失重量最小,B₄C 含量为 30% 时失重量最大。

参考文献:

[1] Ulrich S, Ehhardt H, Schwan J, et al. Subplantation effect in magnetron sputtered superhard boron carbide thin films [J]. Diamond and Related Materials, 1998, 6(7): 835-838.

[2] 彭 倩, 邱绍宇, 武兵书, 等. 碳化硼涂层材料研究进展 [J]. 金属热处理, 2005, 30(10): 183-187.

Peng Qian, Qiu Shaoyu, Wu Bingshu, et al. Research progress of boron carbide coating materials [J]. Heat Treatment of Metals, 2005, 30(10): 183-187.

[3] 魏 琪, 周新建, 李 辉, 等. 新型高温磨粒磨损测试装置及方法 [J]. 焊接学报, 2008, 29(4): 65-68.

Wei Qi, Zhou Xinjian, Li Hui, et al. A new type high temperature abrasive wearing tester and its experimental evaluation [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2008, 29(4): 65-68.

[4] 魏 琪, 冯艳玲, 栗卓新, 等. 一种高温磨粒磨损测试装置及方法: 中国, 200910077010.4 [P]. 2009-08-19.

作者简介: 魏 琪 男, 1953 年出生, 副教授. 主要从事焊接和表面工程研究工作. 发表论文 70 余篇.

Email: weiqi@bjut.edu.cn

Tianjin University Tianjin 300072 China 2 Qinhuangdao Institute of Measurement and Testing Technology Qinhuangdao 066000 Hebei China). P 57—60

Abstract In order to improve the fatigue performance of Ti alloy welded joints the weld toe in cross shaped joint was processed by the HJ-II type ultrasonic peening treatment developed by authors. The test results indicate that when the stress ratio R is equal to 0.5 in loading condition the conventional ultrasonic peening processing makes the fatigue strength of the cross shaped joint of TC4 titanium alloy be enhanced by about 73.5%, the life be lengthened about 12—17 times while loading ultrasonic peening processing makes the fatigue strength of the cross shaped joint of TC4 titanium alloy be enhanced by about 148.1%, and the life be lengthened about 23—26 times. Meanwhile the mechanism for the fatigue performance of welded joints enhanced by the ultrasonic peening especially the loading ultrasonic peening is expounded from the change of the stress concentration factor after the ultrasonic peening the change of the residual stress of welded joints the plastic deformation in the surface layer of the weld toe area and the change in hardness.

Key words welded joint fatigue performance loading ultrasonic peening

Analysis on cold crack sensitivity of low alloy high strength steel welded by laser arc hybrid welding TENG Bin LIXiao-yu LEI Zhen WANG Xuyou (Harbin Welding Institute China Academy of Machinery Science & Technology Harbin 150080 China). P 61—64

Abstract The preheating temperature and cold crack sensitivity of low alloy high strength steel JFE980S were calculated according to the empirical formula and the measured diffusible hydrogen content. By the Y-slit type cracking test the metallographic test and the residual stresses measurement the cold crack resistance of the low alloy high strength steel joint were analyzed and compared between the laser arc hybrid welding and the MAG welding. The results show that the steel welded by laser arc hybrid welding has smaller cold crack tendency than that by the MAG welding because of the higher weld penetration and the decreases in the welding stress. The laser can preheat the base metal when the laser is ahead of the MAG arc and the steel has lower welding residual stresses. Laser arc hybrid welding has an advantage over the MAG welding without non-preheating welding for JFE980S high strength steel.

Key words high strength steel laser hybrid welding cold crack

Effect of boron carbide on properties of arc spraying coatings WEI Qi GAO Ming LI Hui LIU Lan zhi (College of Materials Science and Engineering Beijing University of Technology Beijing 100124 China). P 65—68

Abstract A cored wire containing the boron carbide ceramic powder and other alloying elements powder was fabricated with 304L stainless steel sheath and the metal ceramic composite coating was deposited by arc spraying. The feasibility of boron carbide in the application of arc spraying was studied. The microstructure phase compositions and worn surface morphologies

of the coatings were analyzed by means of scanning electron microscopy and X-ray diffraction. High temperature abrasive wear performance and erosion performance were evaluated by high temperature abrasive wear tester designed by authors and high temperature erosion devices respectively. The results show that the cored wires have good process ability for arc spraying. The composite coatings contains Fe_3B , CrB , $\text{FeNi}_{2.5}\text{B}_6$, $\text{Fe}_2(\text{C}, \text{B})_6$, $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ and Fe_3C hard phases due to the in situ synthesis of B_4C ceramic particle with other alloying elements powder which result in a significant increase in the hardness wear resistance and erosion resistance of the coating.

Key words boron carbide wear arc spraying cored wire

Effect of aging treatment on microstructure of 2205 duplex stainless steel welds ZOU Deng, HAN Ying, FAN Guangwei, ZHANG Wei (1. School of Metallurgy and Engineering Xian University of Architecture and Technology Xian 710055 China 2. State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials Taigang Stainless Steel Co., Ltd. Taiyuan 030003 China 3. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Metal Materials Xi'an Jiao Tong University Xi'an 710049 China). P 69—72

Abstract The solution treated welded joints of 2205 duplex stainless steel welded by shielded metal arc welding were treated by aging treatment at 850 °C for 30, 180 and 360 min respectively. The microstructure evolution and the precipitation of σ phase were analyzed by OM, XRD, EDS and ferrite scope detector. The results indicate that in each region of the aged joints σ phase precipitates at γ/α or α/α grain boundaries and grows in α ferrite phase. The formation mechanism is a eutectoid reaction of $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$. The increase of aging time leads to a decrease in ferrite phase and an increase in σ phase. σ phase morphology changes from spotted $\rightarrow$ reticular $\rightarrow$ schistose state. Compared to the base metal and HAZ, the weld metal with the most precipitation rate of σ phase is more sensitive to the aging treatment in which the ferrite almost completely transforms into austenite and σ phase after aging for 360 min.

Key words duplex stainless steel welded joint solution treatment aging microstructure

Abrasive wear behavior of Fe-Cr-C hard facing alloy WANG Zhihui HEDingxiong JIANG Jianjun CUI Li (School of Materials Science and Engineering Beijing University of Technology Beijing 100124 China). P 73—76

Abstract Fe-Cr-C abrasive wear resistant layers were prepared on Q235 steel by submerged arc welding. The abrasive wear resistance of the layers was evaluated by an MLS-225 grain abrasion test machine. The abrasive wear mechanism was studied according to the analysis on surface topography by the micro examination and energy spectrum analysis. The results indicated the wear mechanism of Fe-Cr-C abrasive wear resistant layer was mainly attributed to the explosion caused by micro crack. The desquamation was closely correlated with the carbide. Energy spectrum analysis indicated that the Cr content in the crater like pits was insolated with the Cr content in $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ which